

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平5-502734

⑬ 公表 平成5年(1993)5月13日

⑭ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内登録番号

審査請求 未請求

G 01 N 30/40

8508-2J

予備審査請求 未請求

部門(区分) 6(1)

(全 8 頁)

⑯ 発明の名称 ガス・クロマトグラフィー装置と方法

⑰ 特 取 平3-517932

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)5月26日

⑲ 出 願 平3(1991)9月27日

⑳ 国 際 出 願 PCT/US91/07131

㉑ 国際公開番号 WO92/05850

㉒ 国際公開日 平4(1992)4月16日

優先権主張 ㉓ 1990年9月28日 ㉔ 米国(US) ㉕ 590,174

⑳ 発 明 者 セツクス リチャード

アメリカ合衆国 ミシガン州48103, アン アーバー, グレンダール サークル 525

㉖ 出 願 人 ゼ リー・ジェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン

アメリカ合衆国 ミシガン州48109-1248, アン アーバー, ルー ム 2354, イースト ジェファソン 475

㉗ 代 理 人 弁護士 藤本 英夫

㉘ 指 定 国

AT(広域特許), BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

## 特許請求の範囲

(1) 次の各要素からなるガス・クロマトグラフィー装置。

サンプル供給源と、

キャリア・ガス供給源と、

加熱炉チャンバーを冷却してサンプルを収集する手段を備えた加熱炉チャンバーと、

10メーターまたはそれ以下の長さのクロマトグラフィー分離カラムと、

サンプルおよびキャリア・ガスを前記各供給源から加熱炉チャンバーを通じ、

その後に該カラムに連する第一の流体コンジクト手段と、

加熱炉チャンバー内部の第一のコンジクト手段を急速に加熱して、該サンプルを気化するヒーター回路と、

負圧ポンプと、

該チャンバーと該カラムとの中間地点で、該ポンプと第一のコンジクト手段とを連絡する第二のコンジクト手段と、

該第二のコンジクト手段を遠く流れる流れを制御する一連のバルブ手段と、

該チャンバーと該カラムとキャリア・ガス供給源との中間地点で、該ポンプと該第一のコンジクト手段とを連絡する第三のコンジクト手段と、

三番目のコンジクト手段を遠く流れる流れを制御する二番目のバルブ手段と、

該一連のバルブ手段をともに閉じて、該供給源から運ばれた流体の流れが該チャンバーを通り、最初の前方方向に該カラム内へ入り、あるいは、第一のバルブ手段を開いて、流体の流れを逆方向にして、該カラムに流してこれをバックフラッシュし、または、該二番目のバルブ手段を開いて、流体の流れを逆方向にして、該カラムと該チャンバーに流して、該カラムから溶離していない該サンプルの成分を該チャンバーに戻して改めて収集させることを特徴とする装置と、

該カラムから溶離した該サンプルの成分が存在することを検出する検出装置、

(2) 特許請求の範囲第(1)項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該サンプルの成分のすべてが該カラムから溶離しているのではない場合は、該カラム内でのサンプルの分離時に、該装置が第一のバルブ手段を開き、未溶

離成分をバックフラッシュし、ガス収集することを得たガス・クロマトグラフィー装置。

(3) 特許請求の範囲第(1)項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、第一のバルブ手段が開いて、前記バックフラッシュならびにガス収集が行える状態のときに、該加熱炉チャンバーを冷却し、該サンプルを収集することを特徴とするガス・クロマトグラフィー装置。

(4) 特許請求の範囲第(1)項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該サンプルの成分のすべてが該カラムから溶離しているのではない場合は、該装置が第二のバルブ手段を開き、加熱炉チャンバーを冷却して、未溶離成分を改めて収集することを特徴とするガス・クロマトグラフィー装置。

(5) 特許請求の範囲第(1)項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該装置が、該二番目のバルブ手段を開き、該未溶離成分を該カラムへと改めて送り返すことを特徴とするガス・クロマトグラフィー装置。

(6) 特許請求の範囲第(1)項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該カラムの長さが約2メーターであるガス・クロマトグラフィー装置。

(7) 次の各要素からなるガス・クロマトグラフィー装置。

サンプル供給源と、

キャリア・ガス供給源と、

加熱炉チャンバーを冷却してサンプルを収集する手段を備えた加熱炉チャンバーと、

10メーターまたはそれ以下の長さのクロマトグラフィー分離カラムと、

サンプルおよびキャリア・ガスを前記各供給源から加熱炉チャンバーを通じ、

その後に該カラムに連する第一の流体コンジクト手段と、

加熱炉チャンバー内部の第一のコンジクト手段を急速に加熱して、該サンプルを気化するヒーター回路と、

負圧ポンプと、

該チャンバーと該カラムとの中間地点で、該ポンプと第一のコンジクト手段とを連絡する第二のコンジクト手段と、

該第二のコンジクト手段を遠く流れる流れを制御するバルブ手段と、

## 特表平5-502734 (2)

該バルブ手段を作動させ、最初の流れ方向においては、該バルブ手段を閉じて、該サンプルと該キャリア・ガスとを該一連列のコンジクト手段に通し、該カラムの入口端へと送りこんで、分離させ、バックフラッシュならびに再遊離装置では、該バルブ手段を開いて、該カラムから分離していない該サンプルの成分を該チャンバーに戻して改めて収集し、そして該カラムへ改めて吐き出させることを特徴とする装置と、

該カラムから分離した該サンプルの成分が存在することを検出する検出装置、

⑤ 特許請求の範囲第④項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該サンプルの成分のすべてが該カラムから分離しているのではない場合は該制御手段で該バルブ手段を開き、該熱源チャンバーを冷却して、急凍成分を改めて収集することを特徴とするガス・クロマトグラフィー装置、

⑥ 特許請求の範囲第④項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該制御手段で該バルブ手段を開き、該チャンバーに戻された未凍成分を該カラムに改めて吐き出させることを特徴とするガス・クロマトグラフィー装置、

⑦ 特許請求の範囲第④項に記載のガス・クロマトグラフィー装置において、該カラムが長さ約2メートルであることを特徴とするガス・クロマトグラフィー装置、

⑧ 次の手順からなるガス・クロマトグラフィーによる実験を行う方法、

サンプル供給源とキャリア・ガス供給源を設け、

サンプルを冷却してこれを収集し、かつ、該サンプルを加熱してこれを気化する手段を備えた熱源チャンバーを設け、

ガス・クロマトグラフィー分離カラムを設け、

前記急凍、該チャンバーならびに該カラムと連絡するコンジクト手段を設け、該急凍源と該熱源チャンバーとの中間部で該コンジクト手段と連結した真空ポンプを設け、

該サンプルが該カラムから分離されたときにその成分が存在することを検出する検出装置を設け、

該チャンバーを冷却して該サンプルを急凍時に、該サンプルが境界分離時、又はその前に該カラムから分離する成分と該境界時間後に分離する成分とを混合して

## 明 細 書

## ガス・クロマトグラフィー装置と方法

## 発明の要約

本件は、1990年9月28日提出の米国特許願07/588,174（発明の名称：ガス・クロマトグラフィー装置と方法）の利益を要求する国際出願である、発明の分野

本発明は、ガス・クロマトグラフィー法の精度、操作の簡便性、ならびに正確さを要するガス・クロマトグラフィー装置と方法に関する。

## 発明の背景と要約

ガス・クロマトグラフィーは、揮発性の気体、無機化合物からなる複雑な混合物を分離、分析するため広く採用されている方法である。この混合物は、移動相気体による、吸収剤の入ったカラムから混合物を溶離してその成分に分離される。ガス・クロマトグラフィーでは、気-液クロマトグラフィーと気-固クロマトグラフィーとに大別することができる。気-液クロマトグラフィーは、最も広く採用された方法で、不活性な支持剤と、一般的にはキャピラリー・チューブに塗られた層状に塗布された不揮発性の液体吸着剤が入っている。キャリア・ガスと断される移動相媒体がクロマトグラフィー・カラムを流れて分離される。試料は、移動相である気体と吸着剤に分離し、試料成分の分離は試料の揮発性によって異なる速度でカラムを流れて移動する。管状のガラスあるいはステンレス鋼製のキャピラリー・チューブなど、多数のカラムが使用されている。使用上は、試料は、移動キャリア・ガス流の中にあるキャピラリー・チューブでガスカラムの入口端に引き込まれる。サンプルを採取する成分は、カラムに沿って分離され、試料成分の性質によって異なる速度でカラムの出口から流れる。カラムの出口にある検出器、例えば、熱伝導計あるいは水素炎イオン化検出器（FID）は、試料成分があればこれに反応する。FID内の溶媒物質が燃焼すると、発生した電が火炎内に誘起される。火炎の移動はバイパスされた真空検出器を介して監視され、この検出器は、つながらマイクロエレクトロニクス装置とともに、検出器の出力の時間と大きさの関係をトレースする。検出器は低電圧のトレースには、検出器の導う多数のピークが認められる。試料の個々の成分がそれぞれの固有の時間でピーク

なる場合に、該サンプルを該チャンバーに送りこみ、

該サンプルを気化しそして該サンプルを該カラム内へ送入し、

前記境界時間になると、該真空ポンプに該カラムから該サンプルと該キャリア・ガスとを吸引させ、該境界時間後に分離する該成分を該チャンバーに引き込ませ、

該境界時間後に分離する成分が該チャンバーに改めて収集されるよう該チャンバーを冷却する、

⑧ 特許請求の範囲第④項に記載のガス・クロマトグラフィーによる実験を行う方法において、該境界時間が大きな保持時間の長いピークが該検出装置によって観察される時間内の時間であり、また、この方法により、該ピークを作り出した成分の少なくとも一部が該カラムから分離し、従って、該チャンバーに集められる未分離成分から分離され、該大きなピークに重なったピークを形成させた成分の存在を検出させることを特徴とする実験方法、

⑨ 特許請求の範囲第④項に記載のガス・クロマトグラフィーによる実験を行う方法において、該サンプルを気化し、該真空ポンプに該サンプルを吸引させる手順と、該チャンバーを冷却する手順とを一度以上繰り返す。該大きな保持時間の長いピークを発生させた成分の濃度を高めることを特徴とする実験方法。

クに流し、その大きさは、それぞれの濃度の関数であるから、このクロマトグラムの評価を通じて、多くの情報が得られる。

上記の原理のガス・クロマトグラフィー装置は、今日広く用いられている。現在の装置は優れた精度、利便性を備えてはいるけれども、本発明は、この方法を最適化し、さらにその信頼性を高めることを目的としたものである。

現在使用されているガス・クロマトグラフィー装置とその方法は、一連のサンプルの分析を続けるのにかなりの分析時間を要する場合が少なくない。こうした時間上の負担はいくつもの原因から生じる。長いカラム（例えば、10m以上）を使用しているため、対象物質がカラム全体を横断するのに必要な時間が長くなる。また、検出器からカラムの長さを変える必要があるため、それは、サンプルがカラムの入口端では、高濃度の物質プラグとして供給されず、かなりの時間をかけて取り込まれるからである。サンプルが検出器の高いプラグの形で取り込むことができなければ分離された混合物中で濃度の高い領域が明確な出力を得るには、試料が分離カラムに沿ってかなりの距離を進まなければならない。試料の成分がカラムに取り込まれる時間に数分かかることから出力に遅れが生じるのが避けられないからである。さらに、一部の試料にとって、完全な分離のプロセスは、分離カラムに沿って非常に緩慢に移動する比較的塊状の重い成分が存在するために大幅に高まる。この方法から得られる重要な情報すべて、対象のピークがクロマトグラムに記録されるから比較的時間内に得られるけれども、これらの塊状の重い成分は次のサンプルが取り込まれるまでカラムから遊離する必要がある。

従来のガス・クロマトグラフィーには、さらに時間的遅延がある。すなわち、バックフラッシュ・プロセスがそれである。分離に続いて、分離中に試料が流れる方向と逆の方向に進む慣性の流れを与えることによってカラムをバックフラッシュすることが必要となるのが通常である。この方法は、検出器に集まっている試料成分の入ったカラムを洗浄し、このカラムを何回も使用できるようにする。カラムをバージするのには必要バックフラッシュの時間はその長さの平方の関数であるから、長いカラム・ガス・クロマトグラフィー装置は、ガス・クロマトグラフィーの実験をおこなうのに相当の時間を要するわけである。

従来の方法を使用した場合のガス・クロマトグラフィーの実験をおこなう上で

## 特表平5-502734 (3)

の上記の時間的制約から、プロセス監視性や統計的に生産品質保証情報を得るため大量のデータ・サンプルを必要とするなどの用途で公利利便が期待される。

本発明によるガス・クロマトグラフィー装置ならびにその方法は、ガス・クロマトグラフィーでの分析をおこなうのに必要な時間とコストに短縮する。こうした界面時間の短縮は、次の要因によるものである。まず、本発明のガス・クロマトグラフは、止動距離が長い、例えば、1メートル以内、望ましくは約2メートルのコラムを使用していることである。さらに、液体担体剤が管が用いられ、それによりサンプルが断片毎で分離されてから、数回の底通熱回圈を快用として気化して、サンプルが高速度の強いブラグとしてコラムの入口端に入ることができるように置いているからである。この種の高いランブル・ブラグは、短いコラムを使用すると同時に、相対的に分離が与えられる。

ともに、本発明は負圧ポンプを使って、対象混合物の（他の成分に対して）厚い液相の成分とから分離した後、カラムを通過させる際の流れる方向を逆にするバックフラッシュ装置を制御して分離時間を調節する。従って、カラムに付着した異種物を逆方向に多量に洗浄すること、比較的短い時間で、バックフラッシュしてガス抜きをすることができ、このバックフラッシュ操作は、長いカラムを使用した場合に必要とするバックフラッシュ量を調節するための圧降が本発明を適用しなくても逆方向に分離カラムを通過して流れを引き込む負圧ポンプを使って行うことが、

本角明によりゲス・ロマトグラフィ法による幹細胞のうち一つの最適化は、一部のタンパク質を高濃度の糖に包みこまれたビークで、液体中の乾燥による長い「チール」を消したビークの要われたクロマトグラムで得られるという事実に関連するものであるから、これを「乾燥ビーク」と呼ぶとする。増殖のビークあるいは増殖のビークのデールに陥って所望する不純物は、希釈のビークと比較して乾燥の時間が短く、大々とも小さいものに完全に不純物となる場合がある。従って、これらのデータが不純物となる場合がある。

現在、上記の常識があることが遺伝のデータの不透明その問題を回避する装置が知られている。例えば、摩阻値のケラムを使いたいわけであるハートマン・ロッツァイング法が使用されている。しかし、この方法は、必要がス・ケラム・マトリクス・フリー装

置がいたずらに増延となり、一般に多くの制増用入力が必要となり、評価を行うのに必要な訪問が火盛に長くなる。

本発明によれば、ガス・クロマトグラフ—設置は、蒸留度の増減成分を掌握した場所において、ただし、増減のピークに続く対象成分がカラムから解離するまでに、カラムを逆方向に流れる方向を逆転させることのできる装置の要求を通して流れる方向を制御する装置が備わっている。この対象成分は、反対方向に、カラムを通して運ばれ、相対蒸気圧室内へ入り、そこで、冷却によりもう一度凝縮されて、蒸留に調整された再びカラムに入流される。これらの増減に起因するピークに達する原因となる蒸留調整物質の少なきと一部が入ってにないから、対象となる他の成分が次の分離プロセスで容易に抽出される。多量の増減を除去するまでのこの逆転装置とサンプルの再調整プロセス（以後「バックフラッシュ・再調整」モードという）は、何度も繰り返して、増減物質あるいは大い、持続的増減のないピークを生成する装置が本発明に際して存在する。

上記以外の本発明の態様、利点は、添付の図面と合わせて、以下の好ましい実施例と添付の特許請求の範囲の説明から、本発明の範囲とする者には明らかとなる。

圖解◎兩端夾控制

図1は、本発明によるガス・クオアトグラフー装置の概略図である。

図2 (a) から2 (c) は、一連のクロマトグラムである。図2 (a) は、流  
れの方角を逆転せずに物質の完全なクロマトグラムであり、図2 (b) はベッ  
クランジュ・セード開始後のクロマトグラム、図2 (c) は冷却装置稼働後で製  
造物の揮発物を再度分析するクロマトグラムである。

図3は、各種疼痛の種類の間係を示し、サンプルの図表比率と各種バックフラッシュ吐露の間係とを示す。

図4(3)~4(4)では、まず図4(1)から4(2)は一定のプロトタイプで、各バッタフラッシュ毎間の切替特性と両入特性を示し、図4(3)では、拡大した時間スケールで同プロトタイプで、図4(4)~4(5)までのバッタフラッシュ時間を示し、図4(1)は、対象となるピークを拡大し、重ね合わせプロットをみる。

図5(a)~5(c)は、図5(a)で、対象重合物の完全なクロマトグラム  
若、図5(b)で、溶媒の一部クロマトグラムを、また、図5(c)で、さび  
まのバングフレッシュ・サイクルの部分的、拡大クロマトグラムを示す。

図6 (a) ~ (d) は、図5 (a) で、対象混合物の部分クロマトグラムを、図6 (a) ~ (d) の重合体の完全なクロマトグラムで、基準点成分に付与するピークを同一のもの、すなわち、図6 (c) で、バックグラウンドを抑制した場合の保証混合物のクロマトグラムを、さらに、図6 (d) では、バックグラウンド動作による連続サンプルの一連のクロマトグラムそれぞれを示す。

図7は、本発明の容量性放電ヒーター回路の電気的略図である。

余明の并初ふ世所

図1は、本発明のガス・クロマトグラフィ装置の基本構成の概略図で、これを1とすると、図面に示すように、本装置は、サンプル気体とキャリア・ガス供給装置12を有し、キャリア・ガス供給装置12は、試料サンプルを引込む手段であると共に、空流、水素またはヘリウムなどのキャリア・ガスの供給経路を兼ねる。同時に図12は、連結した気密型のキャビラリー・チューブ14と検体と連通しており、このキャビラリー・チューブ14は、気体の引込み口および出口との接続部におよび2つの通入した検体サンプル15の検体に配置されている。気体の供給口16および2は、蓄圧などの装置の気体供給ラインに連じ、検体のキャビラリー・チューブ14とチューブの中間の接続部の内部の極端な真空を引き起こす。検体サンプル15は、ガス・クロマトグラフィの検出のため、検体の小分子成分のプログラム動作を伴う過程である熱安定性の検体キャビラリー・チューブ14に接続されている。ヒーター回路22は検体管24と28間で金属製キャビラリー・チューブ14と接続されている。ヒーター回路22は、容易性放電（ヒビ）電圧が与えられていくことが望ましく、この電圧で、比較的高い電流スパイクが検体管24と28の間の金属製キャビラリー・チューブ14を通過し、キャビラリー・チューブの極端な真空の相手をなす。このヒーター回路22は10V、0.001ワットの電源と昇降が得られる。検体は検定すべく、この加給で、サンプルの電化によるクロマトグラフィ・カラム22への空

と云ふは、「どうぞ、かて能る。」

ヒーター回路2の回路図を図1に示す。LC回路LC<sub>1</sub>、-LC<sub>2</sub>はそれぞれ、直列に接続した約100ΩのFの一方のコンデンサを増設し、各端子に接続したコンデンサC<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>は、107.6MHzインダクタとして直列に接続されている。LC<sub>1</sub>、-LC<sub>2</sub>は、共振回路のLCと同一である。普通入力端子AおよびBの両端に約10-100Ωの抵抗RとLC回路が追加され、C<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>は、C<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>のそれぞれのコンデンサC<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>に充電する、電圧の入力回路のため4-6VのD<sub>1</sub>が過渡である。電圧が主増大され、LC回路LC<sub>1</sub>、-LC<sub>2</sub>が完全に充電された後から充電される場合、電圧を制限しやすいうに抵抗R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が過渡である。電圧R<sub>1</sub>とC<sub>1</sub>とAとSとの間に掛けられている。

図1の回路には、さらに、放電制御のためのサブ回路74が設けられており、その回路は、-1C、内の各コンデンサに対する放電を漸進しつつ可能にするようにになっている。この放電制御回路74には、二相交流電圧2、3、5のSCR S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>が使用される。74を2段階とした場合、正の、切符等入可能なトリガ電圧は、SCR S<sub>1</sub> - S<sub>3</sub>とそれぞれ異なる階級バイアス（すなわち、オープン）状態に保持し、放電電圧を電圧としての範囲74が設けられている。全電圧キャパシタ・チェンジ14の負荷は、指示およびそのに接続されている。

動作時は、 $LC_1$ 、 $-LC_2$ は、充電入力端子AおよびBの両端の電圧で充電され、正常待機バイアス $S_1$ により充電状態に保持されている。食荷端子CおよびDの両端で周知電圧パルスが必要となるは、 $T$ で電のトリガ電圧を取り除き(すなわち、オフにする)、 $SCR_1$ の $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ にそれぞれ順方向にバイアスがかかるようにする。これ、 $LC_1$ と $LC_2$ のそれぞれの内部のコンデンサは、それぞれのインダクタール、 $\sim$ 、そして、食荷端子CおよびDの間を接続された食荷を通して放電する。放電中は、変圧器了、できた電圧は、順方向にバイアスされた $CR_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ を流れて流れ、さらに、負荷を流れて流れる。これ $CR_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ を流れて流れる電流は、極の小さい「降圧電流であり、 $LC_1$ と $LC_2$ の内部のコンデンサーの充電が開始された以後で、これは、 $LC_1$ と $LC_2$ の内部のコンデンサーの完全な放電が完了した後始まる。例えば、 $S_3$ もりの間、

発表5-502734 (4)

トリガ電圧を印するだけでよい。従って、78で加わったトリガ電圧を使って、高圧回路で、供給するべき電流の印加（そして印加の解除）がわたり、L1C回路内のコンデンサC1、C2の放電が可能である。L1C回路とC1、C2それぞれのインダクタンスは、その関係する回路内部のコンデンサの放電のタイミングを定める時刻装置として機能するに過ぎない。

抵抗R1は、光電出力端子AおよびBに加わったものと同じ電位を示すものと理解される。従って、放電が何とかわれると、R1の前後の電位差を監視すればこれを監視できる。抵抗R1、R2は、放電電圧を監視する手段となる。R1、R2、R3を使って、それぞれS1、S2、S3のトリガに加わる電圧を制御する。

本発明の主な特徴により、ガス・クロマトグラフィ装置10には、クロマトグラフィ・カラム32とキャピラリー・チューブ14を通る流体の流れの方向を制御する目的で、負圧ポンプ30が組み込まれている。下流接続8により、負圧ポンプ30は、サンプルと上記供給装置12と冷却チャンパー16の間をコネクタ34を介してキャピラリー・チューブ14に接続されている。同時に、コネクタ34は、冷却チャンパー16とカラム32との間のある箇所を低圧ポンプ30とキャピラリー・チューブ14とを接続している。コネクタ34および86をそれぞれ通る流体の流れを厚直し、あるいはこれを流しておけるようバルブ・アセンブリ38と40が設けられている。バルブ・アセンブリ38と40はそれぞれ、コンピュータ42から制御信号を受け取るソレノイド作動式の空気駆動弁で構成されている。図解すると、このソレノイド弁は開いて、加圧流体の発生部（例えば、窓2）からマイクロメータチック制御弁に流体を流させる。この説明では、この出口にあたって、サイレントイッファット・ガラス・エンジン・アラミング装置の型式番号A3833のオン・オフマイクロメータチック弁をうまく示している。

図1に略図で示したカラム32は、比較的短い分岐カラムで構成され、本発明の望ましい実施例では、長さ2メートル程度であるが、ただし、10メートルを超えることはない。発明者は、海産化石ガス製のカラムで、直径0.25mmのものを使用した。カラム32は、温度制御チャンパー（図示せず）内に配し

て、分離装置はサンプルの分離効率に強く影響するので、これを正確に制御できるように図っている。検出装置33は、各種の検出装置から選択することが可能であるが、本発明はイオン化検出装置（PID）が望ましい。さらに、図1は、バルブ・アセンブリ38、40、ヒーター回路22の動作を制御し、検出装置33からの出力を受け取って分析するコンピュータ42の使用例を示している。

ガス・クロマトグラフィ装置10の基本動作は、まず、バルブ・アセンブリ38と40を閉位置に設定して始まる。キャリア・ガス、例えば、窒素は、キャピラリー・チューブ14を流れて流れる。このガスの流れは、金庫製のキャピラリー・チューブ14を通り、さらに、カラム32と検出装置33を流る。気化された状態のサンプルは、キャリア・ガスと混合される。冷却チャンパー16は、極端な低温をポート18と20に流して冷却する。冷却チャンパー16内部の金庫製キャピラリー・チューブ14は、普通、コイル状をなして、冷却チャンパー16内の断熱層に覆われた比較的大きい表面積を呈している。これは、チューブ14内部で凝縮し、チューブ14の外面に固着している。この動作を「熱的捕集」という。例えば2秒間のサンプル濃縮時間が経過すると、金庫製キャピラリー・チューブ14は、凝縮の短時間スパンで発生する微量な気体エボルブ・ガス回路を通過し、ヒーター回路22からの電流パルスにより再び加熱される。ヒーター回路22からの電圧スパンは、毎秒約100、000V/秒の速度で金庫製キャピラリー・チューブ14の温度を上昇させることが可能である。この加熱の結果、サンプルの急速な蒸気化で、サンプルの濃縮が放出し、これは次に、キャリア・ガスでガス・クロマトグラフィによる分離のキャピラリー・カラム32の中に送られる。キャピラリー・チューブ14の加熱速度は微量な電圧ヒーター回路22により極めて高くなるため、サンプルは、非常に狭いブランチにカラム32の入口に注入され、これにより、出力の分離性が高まる。比較的少量のサンプルの場合、注入量は5-10mmの範囲となる。

さて、ここで図2を見ると、本発明の動作モードの一種を例示するため、ガス・クロマトグラフィ装置10の作動性と合わせて従来の装置の動作が説明されている。図2(a)に示すクロマトグラムは、高純度のインダントの0.0ナリットルの抽出注入で得られたクロマトグラムと併せて、ペンタリン(A)、ヘ

キサン(B)、ベンゼン(C)、ローオクタン(D)、ノネン(E)、オキセン(F)およびノテン(G)それぞれの場合で突出形状(スパイク)が示されており、それぞれ対応する文章で示したピークをなしている。物質は、最初に、冷却チャンパー16内で約-60℃の温度まで冷却凍結される。図2のトレースは、H2を使用した場合の平均的なキャリア・ガスの流速約100cm/分で、0.1メートルのカラムを使用した場合を示す。図2(a)に示すように、非常に鋭いピークが示され、これを参照番号40とする。峰のピーク40のチャートを示すなら以下に記述し、AからGまでの文章で示したスパイクをなした不純ピークのうち数個が観察される。以下の説明から明らかになるように、増幅ピーク40は、他の対象ピークに重ね合わされ、増幅ピークのそれと比べて強度の増幅時間が比較的小さく、かつ、短いため、かなり不明である。

本発明の主要部分により、「バックフラッシュと再凍結」と示す動作がおこなわれ、これを追って、カラム32と金庫製のキャピラリー・チューブ14を通る流体の流れの方向を正確に制御すれば主要な不明なピークが回復される。負圧ポンプ30が断続的にバルブ・アセンブリ38を開くことにより、サンプルがカラム32に注入されたバックフラッシュ・モードが得られる。このカラム内部で、キャリア・ガスが冷却チャンパー16とカラム32を通る際のキャピラリー・チューブ14を通るキャリア・ガスの流れの方向は、逆になる。クロマトグラム21(b)では、流れの方向が、サンプルがカラム32に注入されて1.7秒後に逆になった場合の検出時の出力が観察されている。検出器の信号は、流れの方向が逆になると急速にゼロへと落ちる。図2(b)に見られるピークA、B、Cと40は、カラムから増幅された成分から得られたものであるから、これらの分離した成分は、図2(a)に示すピークD、E、F、Gをそれぞれ成分から除去される。1.7秒の時点でカラム32から抽出されたこれらの物質は、カラムを通して冷却チャンパー16の冷へと送方向に引かれる。この時点で、ヒーター回路22による電流は、もはやキャピラリー・チューブ14が冷却チャンパー16内部の断熱層により急速冷却されるようには流れていない。

流れの方向は冷却チャンパー16を流れてそこから左へと逆になっているから、試料の残りの成分は、再び捕集されて、冷却チャンパー16の内部でもう一度集

束される。例えば、3秒間のこの流れの運転に続いて、バルブ38は、再び、閉じて、キャリア・ガスが通常の道から左へ流れるようにすることになる。その後、ヒーター回路22により別の電流パルスが発生して、微量な成分が再び気化される。少量の増幅が観察された場合から除去されているから、今まで試料がなかった、あるいは不明であった対象のピークが図2(c)に示すように現れる。特に、図2(c)にはほとんど隠れたように見えていたピーク50と52が図2(c)に現れる。図2(c)をもう一度詳しく調べると、かなり不明ではあるけれども、ピーク50、52があることが確認できる。特に、ピーク50は、増幅ピーク上に小さいシグナルピークに覆われ、図2(a)ではほとんど検出できない。従って、この作用モードは、増幅ピークとまたはその近接に現れる混合成分を、最初に増幅された成分と同じ方法で評価することができる。

本発明のバックフラッシュと再凍結は、従来の流れの方向の気化が回復するけれども、比較的短いカラム、例えば、長さ2メートルのカラムと合わせて使用すると大幅に分析時間に影響することはない。

図3は、ノテン(A)、オキセン(B)、ノネン(C)、オクタン(D)などの各種炭素化合物の関係を示す。同時に、サンプルの回収率と各種バックフラッシュ時間との関係を示す。図示されたように、3秒のバックフラッシュ時間から、評価された試料それぞれについて極めて高いサンプル回収率が保証される。ノテン(A)などの一価物質の場合、わずか2秒のバックフラッシュ時間で、この物質の75パーセント以上を回収することができる。負圧動作バックフラッシュ装置の場合、各種バックフラッシュ時間は、カラムの長さの平方で決定されるから、本発明の約2メートルの短カラムの採用は、大きな利点となる。

図4の連続するクロマトグラムは、バックフラッシュ・再凍結動作モードでバックフラッシュが始まる時に示した装置10の出力を示す。図4(a)-(d)のトレースは、HPLC級のオキセン中に0.2パーセントのオキセンと、10mm注入した場合の数種の増幅を減らすためのバックフラッシュ、再凍結、再注入のシーケンスを示す。長さ2.0メートルのカラムを使って、1



特表平5-502734 (6)

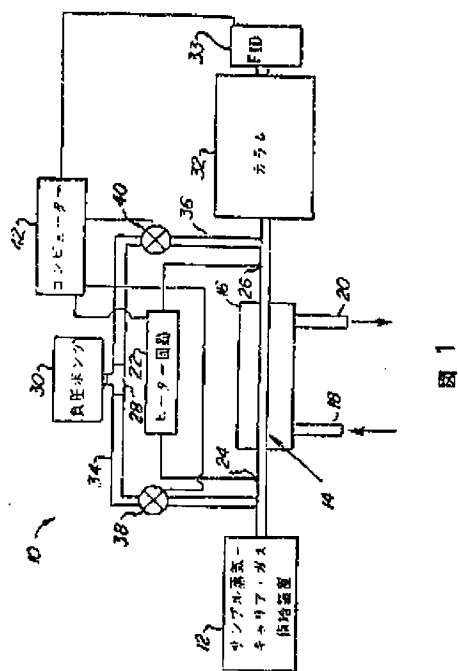
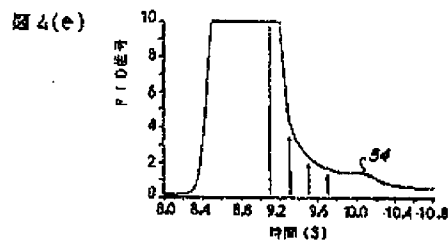
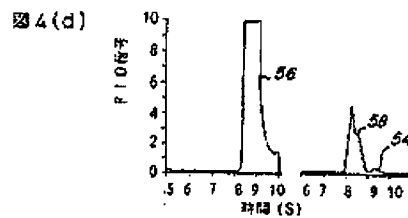
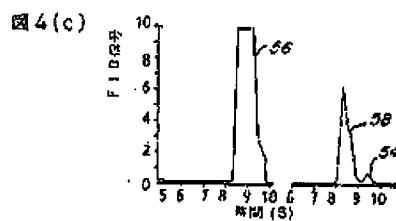
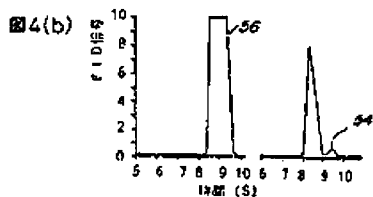
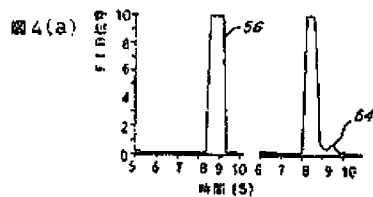
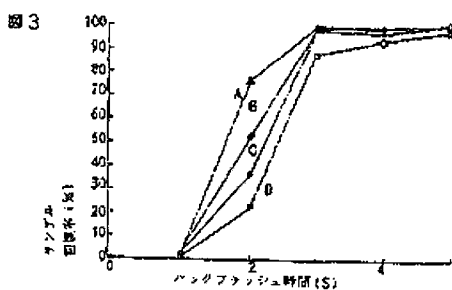
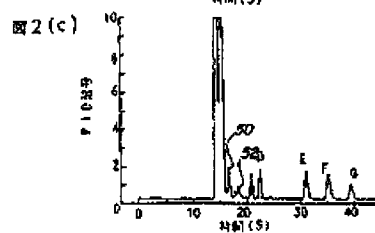
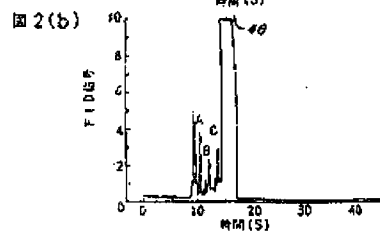
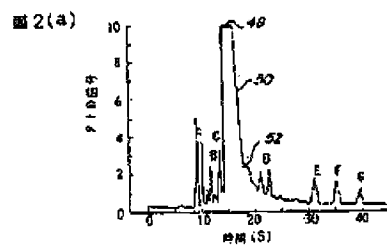
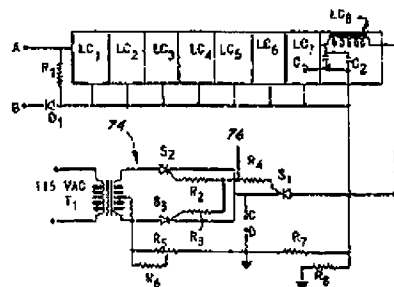
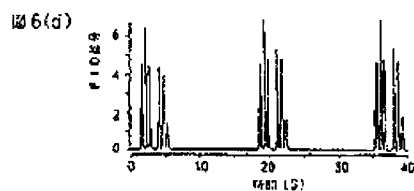
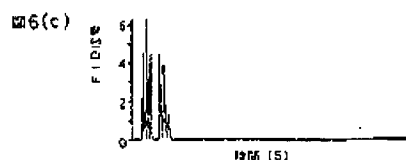
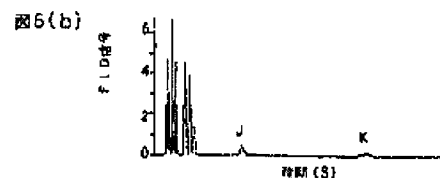
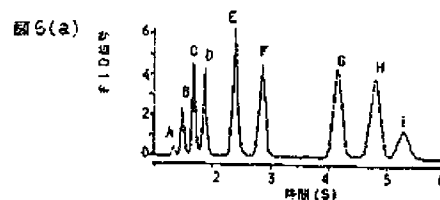
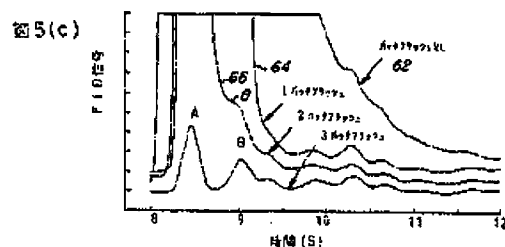
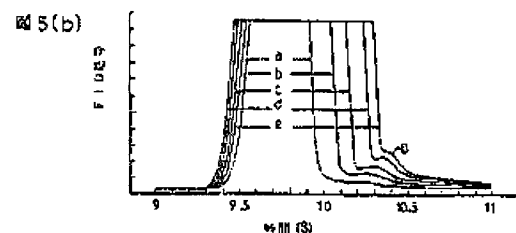
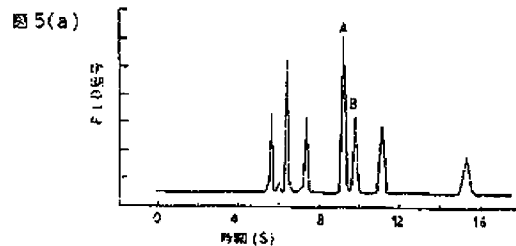
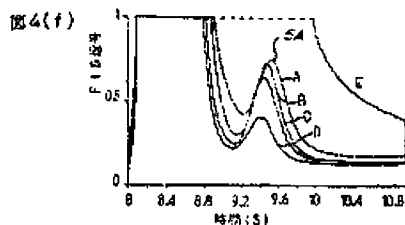


図 1



## 特表平5-502734 (7)



## 要 約

ガス・クロマトグラフィーを先行技術によるよりも高速にこなすことができ、かつ、対象物質によるクロマトグラムのピークが、有機混合物中の他の成分のピークでまた検出時期の近い高いピークにそれと重ね合わさることにより不鮮明となることのないようにできるガス・クロマトグラフィー装置(10)とその方法について述べる。本発明の重要な面について見ると、それは、遊離した混合物中のある成分によって生じた強度の低い検出時期の高いピークの時、あるいはその直後に、セラム(32)を通る流れる方向を逆にして、残った成分を以降の検出器の検出装置(14)内に引きこむ点にある。この時点でプロセスを停止すれば、増強された物質を形成する高い、検出時期の低いピークの強度を小さくして、その以降の増強入で、クロマトグラムに、本来なら不鮮明であったはずの特徴を突くことができる。

第1頁の続き

アメリカ合衆国 ミシガン州48104, アン アーバー, ビッツファイ  
ールド プールバード 2843

アメリカ合衆国 ミシガン州48108, アン アーバー, ジョナサン  
コート 2395